

# Elméleti módszerek molekulák forgási-rezgési mozgásainak leírására

## Zárójelentés

OTKA T045955; 2004-2007

Szalay Viktor\*

*MTA, Szilárdtestfizikai és Optikai Kutatóintézet, Pf. 49, 1525 Budapest*

---

\*Email: viktor@mail.szfi.hu

## I. BEVEZETÉS

Az elméleti kémiai kutatások három nagy kölcsönható területre oszthatók: elektronszerkezet, dinamika, és statisztikus mechanika. Jelen projekt fő célkitűzése a molekulák forgási-rezgési dinamikájának leírását és jobb megértését elősegítő új elméleti módszerek kidolgozása és alkalmazása volt.

A projekt futam ideje alatt 9 tudományos közlemény (6 J. Chem. Phys. (3; 4; 7; 8; 10; 11), 1 Phys. Chem. Chem. Phys. (12), 1 Mol. Phys. (1) és 1 J. Mol. Struct. (9)) és három konferencia előadás (2; 5; 6) született.

A munka a munkatervnek megfelelően haladt. Néhány a tervben megjelölt konkrét probléma megoldásában, mint például a toluol molekula belső forgásának leírása, még nem született közlésre alkalmas eredmény. Ennek magyarázata az, hogy figyelmemet és érdeklődésemet egy a projekt témájában kiemelkedően fontosnak tartott probléma - optimális rácspontok meghatározása FBR és DVR számítások számára - megoldása kötötte le. E probléma megoldásában sikerült lényeges előrehaladást elérnem. A tudományos eredmények összefoglalójában erről a munkámról az egyéb eredmények ismertetéséhez képest egy kicsit részletesebben számolok be.

## II. A PROJEKT TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEINEK RÖVID ÖSSZEGZÉSE

A molekulák forgási-rezgési Schrödinger-egyenlete egy-egy megoldásának - például az alapállapot és néhány alacsonyabb gerjesztett állapot - elméleti meghatározására több különböző módszert is alkalmazhatunk. Azonban, ha sok forgási-rezgési állapot egyidejű és pontos meghatározása a cél, akkor a variációs módszer alkalmazása a legmegfelelőbb.

A molekulák forgási-rezgési energiaszintjeinek variációs módszerrel alapuló kiszámítása a potenciális energia felület ismeretében jelentősen egyszerűsödhet ha gondosan választjuk meg a forgási és a rezgési koordinátákat, ha ügyesen választjuk a bázisfüggvényeket, és ha gyors, egyszerű, és ugyanakkor pontos módszerekkel rendelkezünk a

Hamilton-operátor mátrixelemeinek kiszámítására.

A forgási és rezgési koordináták megválasztásánál egyik döntő szempont, hogy minél kisebb legyen a különböző mozgástípusok közötti csatolódás a kinetikus energia operátorban, és ha lehet, természetesen a potenciális energia operátorban is. A molekula forgási és rezgési mozgásainak szétválasztásakor minimálisan megkövetelhető elvárás, a Casimir-feltétel teljesülése. A Casimir-feltétel teljesülésekor a molekula egyensúlyi konfigurációjában az impulzusmomentum operátor komponenseit a rezgési momentumokkal csatoló tagok eltűnnek. Rektilineáris rezgési koordináták (például normál koordináták) esetében a Casimir-feltétel azonos az Eckart-feltétellel.

A (1; 3) munkáinkban többek között megmutattuk, hogy a forgási állandók elméleti meghatározásakor a Casimir-feltétel alkalmazása kötelező, ha az elméleti eredményeket a spektroszkópiai kísérletekben meghatározott forgási állandó értékekkel kívánjuk összehasonlítani.

A koordináták megfelelő megválasztása és a különböző mozgástípusok kölcsönhatásainak minimalizálása különösen fontos a nagy amplitúdójú belső mozgások leírásakor. Ezt a problémát dolgozza fel és ad rá megoldást egy nagy amplitúdójú belső mozgás estére a (7) közleményünk. Két vagy több nagy amplitúdójú belső mozgás esetében a probléma bonyolultabb. Egy lehetséges megoldás az úgynevezett IRC (intrinsic reaction coordinate) koordináta több dimenziós átalánosításának kidolgozása, mely probléma megoldásában sikerült előre lépni az IRC-t meghatározó differenciál egyenlethez hasonló, reakció térfogat koordinátákat definiáló differenciálegyenletek levezetésével. Az eredményeimről meghívott előadásban számoltam be egy nemzetközi tudományos konferencián (2).

Hougen és munkatársai elméleti kémiai számításai szerint az acetaldehid molekula egyes kis amplitúdójú rezgési frekvenciái nem folytonos függvényei a torziós koordinátának (13). Később, ugyancsak elméleti kémiai számítási módszereket alkalmazva, Albu és Truhlar ezzel ellentétes eredményt kaptak (14). Feltártuk azokat az okokat amelyek a két különböző elméleti eredményre vezettek (7).

Kidolgoztunk egy igen egyszerű variációs eljárást háromatomos molekulák rezgési energiaszintjeinek kiszámítására (1). Eljárásunk ortogonális rezgési koordinátákban megadott Hamilton-operátor direkt szorzat bázison képzett DVR reprezentációjára épül.

A víz molekula példáján megmutattuk, hogy az elektronok és az atommagok mozgásait leíró elméleti számításokkal a többatomos molekulák egyensúlyi szerkezeteit pontosabban kiszámíthatjuk, mint amilyen pontosan azok a kísérleti adatokra támaszkodó bármely jelenleg ismert eljárással meghatározhatók (3).

Már a háromatomos molekulák ortogonális belső koordinátákban megadott kinetikus energia operátorában is megjelennek szinguláris tagok. Ez azt jelenti, hogy a molekula lineáris konfigurációját közelítve ezen tagok értéke végtelenhez tart. Eljárást dolgoztunk ki ezen szingularitásoknak a forgási-rezgési energiaszintek variációs számításánál történő pontos figyelembevételére (4; 12). A szingularitások kezelésére Bessel-DVR függvények és asszociált Legendre-polinomok csatolásával képzett nem direkt szorzat bázisfüggvényeket alkalmaztunk. Numerikus számításokkal demonstráltuk, hogy a szingularitásokat a  $H_3^+$  molekulaion magasan fekvő forgási-rezgési energiaszintjeinek meghatározásakor nem szabad figyelmen kívül hagyni.

Jelenleg nem állnak rendelkezésre a  $CH_2$  molekula legalacsonyabb, triplet elektronállapotának kötésnyújtási alap rezgési frekvenciáira vonatkozó kísérleti spektroszkópiai adatok. Ezért elméleti számításokkal meghatároztuk a  $CH_2$  molekula legalacsonyabb, triplet elektronállapotának alap rezgési frekvenciáit és a rezgési alapállapot forgási energiaszintjeit a  $J = 1, 2, \dots, 7$  forgási kvantumszám értékekre (9).

A háromatomos molekulák forgási-rezgési Schrödinger-egyenletének megoldására kidolgozott eljárások megfelelő módosításokkal alkalmazhatók bármely háromtest probléma megoldására is. Megoldottuk a három, Coulomb kölcsönhatásban álló részecske, nevezetesen a  $H_2^+$ -szerű molekulák, Jacobi-koordinátákban felírt Hamilton operátorának Schrödinger-egyenletét az egyenlő töltésű részecskék távolságát paraméterként kezelve (11). Így

lehetővé vált az elektronenergiák véges magtömegeknél történő kiszámítása és egyidejűleg a potenciális energia felület(görbe) fogalmának megtartása. A teljesen nem adiabatikus eljáráshoz hasonlóan a módszerünk helyesen írja le a magtávolságok növelésével a  $\text{HD}^+$  molekulában fellépő szimmetria sértést.

Nem direkt szorzat bázisok (mint például a gömbharmonikusok) alkalmazása a forgási-rezgési Schrödinger-egyenlet megoldásakor gyakran kívánatos, de a potenciális energia operátor mátrixelemeinek meghatározása ilyen bázisokban gyakran nagyon nehéz. Egy általános és igen gyors eljárást dolgoztunk ki a potenciális energia operátor gömbharmonikus vagy hasonló szerkezetű bázisfüggvényekkel képzett FBR reprezentációjának meghatározására (8).

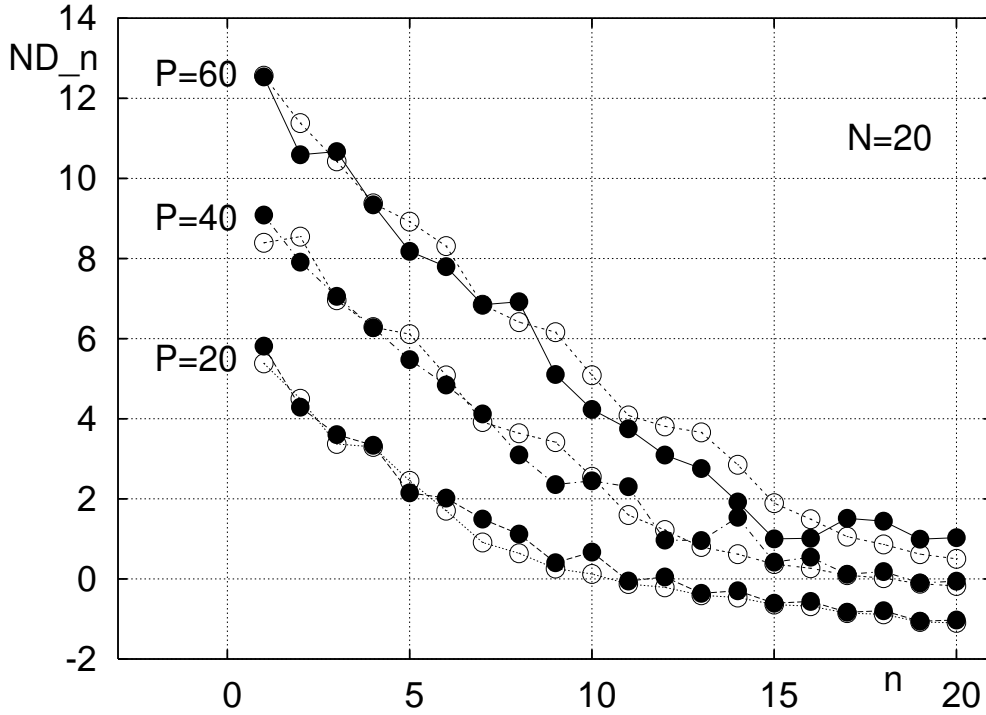
A FBR/DVR módszer lényegében azon a kényszerű felismerésen alapul, hogy a potenciális energia operátor mátrixelemeit meghatározó bonyolult analitikusan nem megoldható integrálok kiszámítása csak numerikusan, valamely numerikus integrálási, úgynevezett kvadratura módszerrel lehetséges. Ugyanakkor, az alkalmazott kvadratura pontok száma sem lehet végtelen. Ezért kvadratura alkalmazása a mátrixelemek kiszámításánál általában pontatlan mátrixelemeket is eredményez. Meglepő módon, megfelelően választott kvadratura pontokat alkalmazva a számított energia értékek (sajátértékek) hibája kisebb mint azt a mátrixelemek kvadratura hibája alapján várnánk. A FBR/DVR módszerekkel kiszámított sajátértékek csaknem megegyeznek az olyan variációs számításokkal (ún. VBR számításokkal) kapott sajátértékekkel melyek csupán annyiban különböznek az FBR/DVR számításoktól, hogy a Hamilton mátrix valamennyi elemét numerikusan egzaktul (azaz az adott számítógépen elérhető maximális pontossággal) számítjuk ki. Az FBR/DVR módszerrel meghatározott sajátértékek és sajátfüggvények meglepően nagy pontosságára hívja fel a figyelmet Baye és kollégái „*The unexplained accuracy of the Lagrange-mesh method*” című munkája (16). Wei a Gauss-féle kvadratura hibatagjának vizsgálatával próbált magyarázatot találni az FBR/DVR módszerek nagy pontosságára (15). Azt a tényt, hogy ha a kvantumkémia számításokban a mátrixelemeket definiáló integrálokat megfelelő kvadraturával számítjuk ki, akkor meglepően pontos

energiaértékeket kaphatunk, Boys és Handy (17) már jóval a ma szokásosan FBR/DVR módszereknek nevezett eljárások bevezetése előtt megfigyelték: „... *The new problem of evaluating these integrals for functions about the many nuclei has now been overcome by a particular numerical integration procedure which gives a much higher accuracy in the energy than corresponds to the accuracy of integration for an ordinary integral.*” Boys azt is megmutatta (18), „... *how a particular use of numerical integration gives eigenvalues with errors of lower order than those associated with the same integration procedure in normal integrals.*” Wei és Boys elemzéséből és az FBR/DVR módszerek szokásos levezetéseiből (19) következik, hogy az FBR/DVR módszerek pontossága nem haladhatja meg az ekvivalens VBR számításokét. Erőfeszítések történtek egy szigorúan variációs DVR módszer levezetésére (15; 20; 21).

Bár azt speciális esetként tartalmazza, az optimális általánosított FBR kvadratúra képlet (22) eltér a szokásos kvadratúra (az integrandusz kvadratúra pontokban vett értékeinek súlyozott összege) képlettől. Ezért Boys és Wei elemzése és a szokásos FBR/DVR megközelítés következményei nem feltétlen alkalmazhatók amikor a számításainkban az optimális általánosított FBR kvadratúra képletet használjuk.

Valóban, a kvartikus anharmonikus oszcillátor példáján megmutattam (10), hogy az optimális általánosított FBR módszer (22) már minimális számú megfelelően választott kvadratúra pont (azaz a bázisfüggvények számával megegyező számú kvadratúra pont) felhasználásával is nagyságrendekkel pontosabb eredményt ad mint az ekvivalens (azaz ugyanazokat a bázisfüggvényeket felhasználó) VBR számítás (lásd 1. ábra).

A (10) munkám további eredményeit legtömörebben a következő módon lehet összefoglalni. A standard FBR/DVR módszer többváltozós, nem direkt szorzat bázisokra való kiterjesztésének legfőbb gátja, hogy a különböző koordináta operátorok ilyen (levágott) bázisokban vett VBR mátrixai nem kommutálnak. Megmutattam, hogy az optimális általánosított FBR konstrukció automatikus megoldást szolgáltat a nem kommutáló koordináta mátrixok problémájára. Ezután egyenesen következett, hogy a legjobb rácspontok (kvadratúra) megtalálása egy optimalizációs feladat. Ezt az



1. ábra. Az ábrán teli körök jelölik a  $\hat{H} = -\frac{1}{2}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}x^2 + x^4$  operátor 20 bázisfüggvénnyel, 20 kvadratura ponttal, és az általánosított FBR módszerrel meghatározott közelítő sajátértékeinek pontosságát. A függőleges tengelyről a pontosan meghatározott számjegyek számát, míg a vízszintes tengelyről a sajátérték sorszámát (a sajátértékek értéke  $n$ -el növekszik) olvashatjuk le. A  $P$  különböző értékeihez tartozó teli körökkel kirajzolt görbék különböző módon meghatározott potenciál optimált rácspontokkal adódtak. Az üres körök által kirajzolt görbék pedig  $P$  bázisfüggvényt felhasználó VBR számítások eredményei. Látható, hogy az optimális általánosított FBR módszerrel mindössze 20 bázisfüggvényt és 20 kvadratura pontot felhasználva több nagyságrenddel pontosabb eredményt kapunk mint az ugyanazon bázisfüggvényeket felhasználó VBR számítással, sőt még a háromszor több bázisfüggvényt felhasználó VBR számítás eredményei sem lényegesen pontosabbak.

optimálási problémát matematikai formában is megadtam feltárva egy a Hamilton-operátor optimális általánosított FBR reprezentációja és a nem hermitikus Bloch-Horowitz effektív Hamilton-operátor közötti mostanáig észrevetlenül maradt kapcsolatot. Bázis és potenciál (Hamilton-operátor) optimált rácspontokat vezettem be. Megadtam a Gauss-féle kvadratura egy

új, konstruktív, általános többváltozós bázisfüggvényekre is alkalmazható kiterjesztését.

### Hivatkozások

- [1] G. Czakó, T. Furtenbacher, A. G. Császár, and V. Szalay, *Variational vibrational calculations using high-order anharmonic force fields*, Mol. Phys. **102**, 2411-2423 (2004).
- [2] V. Szalay, *Reaction volume Hamiltonian for molecules with large amplitude internal motions*, Invited talk, 15th Canadian Symposium on Theoretical Chemistry, Le Chatelier, Quebec, Canada; July 8-12, 2004.
- [3] A. G. Császár, G. Czakó, T. Furtenbacher, J. Tennyson, V. Szalay, S. V. Shirin, N. F. Zobov, and O. L. Polyanski, *On the equilibrium structures of the water molecule*, J. Chem. Phys. **122**, Art. No. 214305(1-10) (2005).
- [4] G. Czakó, V. Szalay, A. G. Császár, and T. Furtenbacher, *Treating singularities present in the Sutcliffe-Tennyson vibrational Hamiltonian in orthogonal internal coordinates*, J. Chem. Phys. **122**, Art. No. 024101(1-7) (2005).
- [5] A. G. Császár, J. Tennyson, and V. Szalay, *Toward complete spectroscopy of small molecules*, Abstracts of Papers of the American Chemical Society **230**, U2817-U2818, 99-Phys, Aug. 28, 2005.
- [6] J. Demaison, A. G. Császár, V. Szalay, I. Kleiner, and H. Møllendal, *Equilibrium molecular structure and spectroscopic parameters of methyl carbamate*, The 60th International Symposium on Molecular Spectroscopy, Columbus, Ohio, June 20-24, 2005.
- [7] W. D. Allen, A. Bódi, V. Szalay, and A. G. Császár, *Adiabatic approximations to internal rotation*, J. Chem. Phys. **124**, Art. No. 224310(1-9) (2006).
- [8] G. Czakó, V. Szalay, and A. G. Császár, *Finite basis representations with nondirect product basis functions having structure similar to that of spherical harmonics*, J. Chem. Phys. **124**, Art. No. 014110(1-13) (2006).
- [9] T. Furtenbacher, G. Czakó, B. T. Sutcliffe, A. G. Császár, and V. Szalay, *The methylene saga continues: Stretching fundamentals and zero-point energy of  $\tilde{X}^3B_1$  CH<sub>2</sub>*, J.



- Mol. Struct. **780-81**, 283-294 (2006).
- [10] V. Szalay, *Optimal grids for generalized finite basis and discrete variable representations: Definition and method of calculation*, J. Chem. Phys. **125**, Art. No. 154115(1-15) (2006).
  - [11] G. Czakó, A. G. Császár, B. T. Sutcliffe, and V. Szalay, *Adiabatic Jacobi corrections for  $H_2^+$ -like systems*, J. Chem. Phys. **126**, Art. No. 024102(1-10) (2007).
  - [12] G. Czakó, T. Furtenbacher, P. Barletta, A. G. Császár, V. Szalay, and B. T. Sutcliffe, *Use of nondirect-product basis for treating singularities in triatomic rotational-vibrational calculations*, Phys. Chem. Chem. Phys. **9**, 3407-3415 (2007).
  - [13] L.-H. Xu, J. T. Hougen, R. M. Lees, and M. A. Mekhtiev, *Torsional angle definitions and linear and quadratic force field variations along the torsional coordinate for  $CH_3OH$  and  $CH_3CHO$* , J. Mol. Spectrosc. **213**, 1-13 (2002).
  - [14] T. V. Albu and D. G. Truhlar, *Force field variations along the torsional coordinates of  $CH_3OH$  and  $CH_3CHO$* , J. Mol. Spectrosc. **219**, 129-131 (2003).
  - [15] H. Wei, *Ghorts levels and near-variational forms of the discrete variable representation: Application to  $H_2O$* , J. Chem. Phys. **106**, 6885-6900 (1997).
  - [16] D. Baye, M. Hesse, and M. Vincke, *The unexplained accuracy of the Lagrange-mesh method*, Phys. Rev. **E65**, Art. No. 026701(1-8) (2002).
  - [17] S. F. Boys and N. C. Handy, *A first solution, for  $LiH$ , of a molecular transcorrelated wave equation by means of restricted numerical integration*, Proc. Roy. Soc. **A311**, 309-329 (1969).
  - [18] S. F. Boys, *Some bilinear convergence characteristics of the solutions of dissymmetric secular equations*, Proc. Roy. Soc. **A309**, 195-208 (1969).
  - [19] J. C. Light and T. Carrington, *Discrete variable representations and their utilization*, Adv. Chem. Phys. **114**, 263 (2000).
  - [20] M. Lombardi, P. Barletta, and A. Kievsky, *Variational estimates using a discrete variable representation*, Phys. Rev. **A70**, Art. No. 032503(1-11) (2004).
  - [21] P. Barletta, M. Lombardi, and A. Kievsky, *Variational DVR calculations*, Few-Body Systems, **34**, 11-14 (2004).
  - [22] V. Szalay, *The generalized discrete variable representation: An optimal design*, J. Chem. Phys. **105**, 6940-6956 (1996).